

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



Offenlegungsschrift 2 316 614

Aktenzeichen: P 23 16 614.5

Anmeldetag: 3. April 1973

Offenlegungstag: 18. Oktober 1973

Ausstellungsriorität: —

Unionspriorität

Datum: 3. April 1972

Land: V. St. v. Amerika

Aktenzeichen: 240502

Bezeichnung: Schmelzkleber, Verfahren zu seiner Herstellung und seine Verwendung

Zusatz zu: —

Ausscheidung aus: —

Anmelder: Esso Research and Engineering Co., Linden, N.J. (V.St.A.)

Vertreter gem. § 16 PatG: Beil, W., Dipl.-Chem. Dr.jur.; Hoeppener, A.; Wolff, H.J., Dipl.-Chem. Dr.jur.; Beil, H.Chr., Dr.jur.; Rechtsanwälte, 6230 Frankfurt

Als Erfinder benannt: Bartz, Kenneth W., Baytown, Tex.; Higgins, John J., Westfield; Berejka, Anthony J., Cranford; N.J.; DiCresce, Amerigo J., Houston, Tex. (V. St. A.)

DT 2316614

2316614

RECHTSANWÄLTE
DR. JUR. DIPL.-CHEM. WALTER BEIL
ALFRED HOEPPENER
DR. JUR. DIPL.-CHEM. H.-J. WOLF
DR. JUR. HANS CHR. BEIL

[3. April 1973]

623 FRANKFURT AM MAIN-HÖCHST
ADELONSTRASSE 50

Unsere Nr. 18 613

Esso Research and Engineering Company
Linden, N.J., V.St.A.

Schmelzkleber, Verfahren zu seiner Herstellung und
seine Verwendung.

Vorliegende Erfindung betrifft Klebstoffe, insbesondere die Klasse von Klebstoffen, die als Schmelzkleber (Heiß-schmelzklebstoffe, "hot-melts") bekannt sind. Thermoplastische Klebstoffe oder Schmelzkleber erfreuen sich einer stetig ansteigenden Benutzung für viele industrielle Anwendungen. Diese Kleber sind feste oder halbfeste Kombinationen von filmbildenden Harzen, klebrigmachenden Harzen, kautschukartigen Polymeren, Weichmachern, Wachsen und ähnlichen Stoffen, die zur Klebstoffzusammensetzung zugegeben werden, um ihr verschiedene Eigenschaften zu verleihen.

Klebebindungen aus Schmelzklebern sind besonders brauchbar, weil sie 1) 100%-ig feste Materialien sind und 2) auf einfache Weise durch Kühlung schnell zähe Klebebindungen bilden,

309842/1098

ORIGINAL INSPECTED

2316614

d.h. es brauchen keine Lösungsmittel verdampft werden, usw. Es können Schmelzkleber hergestellt werden, die in Abhängigkeit ihrer Zusammensetzung gute Klebrigkeit, hohe Bindefestigkeit, gute Flexibilität, gute Eigenschaften bei niedriger Temperatur und gute Beständigkeit gegenüber der Umgebung und dergl. aufweisen.

Eine typische Klasse von Schmelzklebern verwendet Polyolefin-Polymeren als Grund- oder Trägermaterial. Das Polyolefin-Grundmaterial ist gewöhnlich mit anderen Polymeren und Copolymeren, klebrigmachenden Harzen sowie mit Modifizierungsmittel und Additiven vermischt. In der Regel ist der Polyolefin-Grundstoff Polypropylen (entweder ataktisches oder kristallines oder beides) oder Polyäthylen.

Trotz des gewaltigen Aufschwungs in der Verwendung von Schmelzklebern und der Vorteile, die durch ihre Verwendung erzielbar sind, ist das Ausmaß ihrer Verwendung dennoch durch mehrere ernstliche Mängel begrenzt. Schmelzkleber auf der Basis von Polyolefinen leiden gewöhnlich beispielsweise an dem Mangel, daß keine starke Adhäsion an nicht porösen metallischen Oberflächen, wie z.B. aus Aluminium, Stahl und dergl. gegeben ist. Wenn sie nicht in geeigneter Weise modifiziert sind, neigen sie auch dazu brüchig zu sein. Alle Schmelzkleber leiden im allgemeinen darunter, daß sie bei erhöhten Temperaturen geringe Bindefestigkeiten aufweisen. Wenn sie erwärmt werden, selbst auf Temperaturen unterhalb ihrer Schmelzpunkte, neigen sie dazu, zu erweichen und an Festigkeit zu verlieren.

Gemäß der Erfindung werden Schmelzkleber hergestellt, in denen zumindest eine der herkömmlichen Polyolefinkomponenten ganz oder teilweise zur Erhöhung der Klebebindung

309842/1098

2316614

des Schmelzklebers an nicht poröse metallische Oberflächen mit einem Monomeren wie z.B. Acrylsäure oder einem Derivat derselben gepropft wird. Eine besonders bevorzugte Komponente des neuen Schmelzklebers ist Polypropylen mit einer verhältnismäßig hohen Schmelzflüssiggeschwindigkeit, d.h. 10 - 500, welches mit etwa 1 - 15 Gew.-% Acrylsäure gepropft ist.

Es wurde gefunden - was ein einzigartiges Merkmal der Erfindung ist - , daß neue Klebemittel hergestellt werden können, indem man die Polyolefinkomponenten einer herkömmlichen Schmelzkleberformulierung ganz oder teilweise durch ein Pflanzliches polymeres ersetzt, indem der aufgepropfte Teil ein polares Monomeres, vorzugsweise eine ungesättigte Säure oder ein Derivat derselben ist, die auf das Grundgerüst eines ungepropften Polymeren propfpolymerisiert wurden.

Der Begriff "Kleber" wird im vorliegenden im Sinne einer Substanz gebraucht, welche aufgrund einer Oberflächenanziehung Stoffe zusammenhält.

Infolgedessen muß ein Schmelzkleber, wenn er auf eine Substanz aufgebracht wird, flüssig und oberflächenaktiv genug sein, um das Substrat zu benetzen. Sodann muß er fähig sein auszuhärten oder abzubinden, so daß er hohe Kohäsionskräfte entwickelt. Vorzugsweise soll eine solche Kohäsionsfestigkeit erreicht werden, die mit derjenigen vergleichbar ist, welche von einem gießbaren thermoplastischen oder wärmehärtbaren Material zu erwarten ist.

Herkömmliche Schmelzkleber sind wohlbekannt und umfassen eine große Vielzahl von beschriebenen Systemen und Systemen,

309842/1098

2316614

die im Handel tatsächlich verwendet werden. Ganz allgemein wird die Hauptkomponente ein Grundpolymeres sein, das ein strukturell festes Polyolefin, wie z.B. Polyäthylen oder Polypropylen sein kann, um die hohe Kohäsionsfestigkeit zu gewährleisten, wenn der Kleber nach Abkühlung erstarrt. Andere wegen ihrer strukturellen Eigenschaften benutzte Polymere sind beispielsweise Polyamide, Vinylacetatpolymere, Polyester, Polycarbonate, Polyvinylchlorid, Wachse sowie Saran und dergleichen; gewöhnlich werden jedoch auch andere Komponenten eingemischt.

So können Schmelzkleber auch eine elastomere Komponente wie z.B. Äthylen-Propylen-Kautschuk (EPR), Äthylen-Propylen-Dienmonomer-Terpolymer (EPDM), Polyisobutylene, Butylkautschuk, chlorierte Polyäthylen, chlorierte Butylkautschuk und dergleichen enthalten.

In der Regel werden Elastomere mit einer verhältnismäßig geringen Ungesättigtheit oder überhaupt keiner Ungesättigtheit, wie oben beschrieben, benutzt, da es wünschenswert ist, Oxidation zu vermeiden, die bei hoch ungesättigten Elastomeren auftritt.

Darüberhinaus können andere nicht elastomere Polymere eingemischt werden. Diese Polymeren können Blockcopolymere von Äthylen und Propylen, nicht statistische Copolymere von Äthylen und Propylen miteinander und mit Vinyl- und Allylmonomeren wie Vinylacetat, Styrol, Acrylsäure, Acrylaten und dergl. umfassen. Um die besonderen beabsichtigten Ziele zu erreichen, können die verschiedensten Olefinpolymeren und -copolymeren gewählt werden.

309842/1098

2316614

Ein anderes herkömmliches Additiv für Schmelzkleber umfaßt ein klebrigmachendes Harz und/oder Polymeres. Im allgemeinen umfassen die klebrigmachenden Mittel Kollophonium, hydriertes Kollophonium, Polyterpene, Terpenphenolverbindungen, Kollophoniumester, ataktisches Polypropylen, Erdölkohlenwasserstoffharze, Polybutene und chlorierte Biphenylharze, die 30 - 65% Chlor enthalten.

Verschiedene gemischte Additive können in den neuen Kleber gemäß der Erfindung einverleibt werden. Bei der Einstellung der Viskosität und Härte ist die Verwendung von Wachsen oder wachsähnlichen Stoffen, wie z.B. Erdölwachsen wie Paraffin und mikrokristallines Wachs oder synthetische Wachse, wie Fischer-Tropsch-Wachs besonders brauchbar.

Im folgenden wird eine nähere Beschreibung der bevorzugten neuen Komponenten des erfindungsgemäßen Klebers und ihrer Herstellungweise gegeben:

Beim neuen Kleber ist die Verwendung von Ppropfpolymeren möglich, die nach bekannten Verfahren, z.B. gemäß der US-PSs 3 177 269, 3 177 270 und 3 270 090, GB-PSs 1 217 231 und 679 562, hergestellt wurden.

Die bevorzugten modifizierenden Monomeren, die auf das Grundgerüst aufgepropft werden, sind ungesättigte C_5 -bis C_{10} -Mono- und Polycarbonsäuren mit vorzugsweise zumindest einer olefinischen Doppelbindung, deren Anhydride, Salze, Ester, Äther, Amide, Nitrile, mit Thio-, Glycidyl-, Cyano-, Hydroxy-, Glycol- oder mit anderen Resten substituierte Derivate.

Beispiele für derartige Säuren, deren Anhydride und Derivate sind Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure, Zitronensäure.

309842/1098

2316614

So weisen gepropfte Polymere mit einer hohen Schmelz-
flußgeschwindigkeit eine doppelte Adhäsionswirkung auf.
Die eine Wirkung wird durch die Benetzungaktivität des
leichter fließbaren Polymeren erreicht, und die andere
ist die chemische Anziehung der aktiven Gruppen auf das
aufgepropfte Polymer, z.B. ^{von} Carbonsäuregruppen, Glycidyl-
gruppen etc. Diese Anziehung ist besonders brauchbar
hinsichtlich nicht poröser Oberflächen.

Die aufgepropfte Polymerkomponente des erfindungsgemäßen
Klebers kann in mehrerlei Hinsicht gekennzeichnet werden,
so durch

- 1) einen Schmelzindex (MFR) von 1 bis 1.000, vorzugsweise
10 bis 250, insbesondere 10 bis 300 und ganz besonders
zumindest 25 %, besser zumindest 50 % und am besten
zumindest 300 % höher als derjenige des Ausgangs- oder
Grundpolymeren mit einem Schmelzindex von > 1 bis 20,
gemessen unter den Bedingungen des ASTM-Tests Nr. D-1238-
65T;
- 2) ein Gehalt am Propfcomonomeren von 0,1 bis 50, vorzugs-
weise 1 bis 25, insbesondere 2 bis 10, bezogen auf
das Gesamtgewicht des Propfcopolymeren;
- 3) eine Formzunahme (die swell) von zumindest 0,05, vorzugs-
weise 0,10 einer Einheit weniger als diejenige des
Grundpolymeren.

Die besonders bevorzugte Komponente der Erfindung ist
ein Polymeres, das nach einem Verfahren hergestellt wurde,
bei dem ein Polymeres eines C_2 - bis C_8 -Mono- α -olefins
oder dessen Copolymeren mit reaktiven Monocarbonsäuremono-
meren gepropft wird. Die Polymeren der C_2 - bis C_8 -Mono- α -olefine werden gewöhnlich als Polyolefine bezeichnet,
und zum Zweck dieser Erfindung umfassen sie Copolymeren
der C_2 - bis C_8 -Mono- α -olefine miteinander und mit anderen

309842/1098

2316614

(citronic acid)
säure, Acrylsäure, Glycidylacrylat, C_2 -bis C_{20} -Alkyl-cyanoacrylate, Hydroxy- C_2 - bis C_{20} -alkyl-methacrylate, Acrylpolyäther, Acrylsäureanhydride, Methacrylsäure, Croton-säure, Isocrotonsäure, Mesakonsäure, Angelikasäure, Maleinsäureanhydrid, Itaconsäureanhydrid, Citrakonsäureanhydrid, Acryinitril und Methacrylnitril; auch sind Metallsalze der Säuren brauchbar.

Andere Monomere, die entweder als solche oder in Kombination mit einer oder mehreren der Carbonsäuren oder deren Derivaten benutzt werden können, sind beispielsweise C_{10} - bis C_{50} -Vinylmonomere wie aromatische Monovinylverbindungen wie z.B. Styrol, Chlorstyrole, Bromstyrole α -Methylstyrol und dergleichen.

Andere Monomere, die verwendet werden können, sind C_{10} - bis C_{50} -Vinylester und Allylester, wie z.B. Vinylbutyrat, Vinyllaurat, Vinylstearat, Vinyladipat und dergleichen, Monomere mit 2 oder mehr Vinylgruppen wie z.B. Divinylbenzöl, α thylendimethacrylat, Triallylphosphit, Dialkyl-cyanurat und Triallylcyanurat.

Ungeachtet dessen sind die besten Ergebnisse erzielenden besonders bevorzugten Ausführungsformen der Erfindung diejenigen, in denen das Ppropfpolymere einige hochspezifische Kriterien erfüllt. An erster Stelle ist zu beachten, daß das Ppropfcopolymere nicht nur eine aufgeppropfte aktive Funktionalität enthält, sondern daß auch das Grundpolymere selbst eine beträchtlich verminderte Schmelzviskosität aufweist, so daß es mit anderen Komponenten der gesamten Zusammensetzung des Klebers verträglich ist und auch einen viel stärkeren Adhäsionseinfluß auf die Gesamtzusammensetzung ausübt.

309842/1098

2316614

Monomeren sowie die Homopolymere. Geeignet sind auch Polymere, die geringe Mengen einer Diolefinkomponente wie Butadien oder Isopren enthalten.

Die Polyolefine werden hergestellt, indem man in den meisten Fällen einen Katalysator vom Ziegler-Typ, oder auch Phillips-Katalysatoren und Hochdruckverfahren anwendet. Die Verfahren zur Herstellung der C₂- bis C₈-Polyolefine sind gut bekannt und bilden keinen Bestandteil vorliegender Erfindung.

Beispiele geeigneter, sowohl plastischer als auch elastomerer Polyolefine sind: Polyäthylen niederer oder hoher Dichte, Polypropylen, Polybuten-1, Poly-3-methylbuten-1, Poly-4-methylpenten-1, Copolymeren von Monoolefinen mit anderen Olefinen (Mono- oder Diolefinen) oder Vinylmonomeren wie z.B. Copolymeren von Äthylen und Propylen oder mit einem oder mehreren zusätzlichen Monomeren, d.h. EPDM, Äthylen-Butylen-Copolymer, Äthylen-Vinylacetat-Copolymer, Äthylen-Äthylacrylat-Copolymer, Propylen/4-Methylpenten-1-Copolymer und dergleichen.

Unter den Begriff "Copolymer" fallen 2 oder mehrere monomere Bestandteile und deren substituierte Derivate.

309842/1098

2316614

Die erfindungsgemäß verwandten bevorzugten Polyolefine enthalten Propylen und/oder Athylen, d.h. Polypropylen und Polyäthylen. Das erfindungsgemäß als Grundmaterial verwendete Ausgangspolymeren besitzt vorzugsweise einen Schmelzindex (MI) von 0,1 bis 40, insbesondere 5 bis 40 und noch besser von 15 bis 40, und eine Schmelzflussgeschwindigkeit (MFR) zwischen etwa 0,1 bis 50, insbesondere 0,1 bis 5,0 und noch besser von 0,5 bis 2. Diese Schmelzflussgeschwindigkeiten entsprechen etwa durch Viskositätsmessung bestimmter Molekulargewichten von 500 000 bis 2 000 000.

Bei der Herstellung von normalerweise festen Polymeren von 1-Olefinen werden für Kontrollzwecke häufig bestimmte rheologische Eigenschaften verwandt. Eine dieser rheologisch e Eigenschaften, die üblicherweise besonders verwandt wird, ist der Schmelzindex oder die Schmelzflussgeschwindigkeit, welche die Verarbeitbarkeit der Polymeren charakterisiert und ebenfalls ein gewisses Anzeichen des Molekulargewichts des Polymeren ist.

Der Schmelzindex von Polyäthylen wird normalerweise nach dem ASTM-Test D-1238-65T gemessen. In diesem Test wird die Geschwindigkeit des Strangpressens in g/10 Min. (durch eine Öffnung von 0,2096 cm Durchmesser und eine Länge von 0,800 cm) für das Polymeren bei 190°C unter dem Gewicht eines Kolbens mit einem Durchmesser von 0,945 cm und einem Gewicht zusammen mit seinem Stempel von 2 160 g bestimmt.

309842 / 1098

2316614

Die Schmelzflüssigkeitsgeschwindigkeit (MFR) von Polypropylen wird nach dem gleichen Verfahren, mit Ausnahme einer Temperatur von 230°C, nach ASTM D-1238-65T bestimmt.

Die für die Bestimmung des Schmelzindexes verwandte Apparatur wird in dem ASTM-Handbuch als "dead-weight piston plastometer" bezeichnet.

Allgemein gesprochen, das Polypropylen aus einem Reaktionsgefäß wird eine MFR von unter 1 bis zu 30 besitzen, während Polyäthylen aus dem Reaktionsgefäß einen MI von etwa unter 1 bis 40 haben können.

Die bevorzugten, auf die C₂ bis C₈-Polyolefin- und anderen Polymeren der vorliegenden Erfindung zu pflanzenden Monomeren sind Maleinsäureanhydrid, Acrylsäure, Methacrylsäure, Glycidylacrylat, Hydroxymethacrylat und deren Derivate. Andere Polymere, die ebenfalls verwendet werden können, sind an anderer Stelle der vorliegenden Beschreibung beschrieben. Andere Monomeren können zur Herstellung von Pflanzcopolymeren im Gemisch mit diesen, wie Maleinsäureanhydrid(MA), Styrol, saure Ester, Salze und dgl. zugesetzt werden. Werden Pflanzpolymere von MA gewünscht, so sind dem MA allein gegenüber MA und Styrol und MA und Acrylsäure bevorzugt.

Die Pflanzreaktion kann durch einen Initiator für freie Radikale initiiert werden, wobei der Initiator vorzugsweise eine organische Persauerstoffverbindung ist. Besonders bevorzugte Peroxide sind α -Butylbenzoat, Dicumylperoxid, 2,5-Dimethyl-2,5-di-tert-butylperoxy-3-hexin (Lupersol 130), α, α' -Bis(tert.-Butylperoxy)diisopropylbenzol(VulCup R) oder jeder Initiator für freie Radikale mit einer Halbwertszeit bei einer Temperatur über 80°C von 10 Stunden oder Gemische derselben. Im allgemeinen ist

308842/1098

2316614

die Verbindung umso besser, je höher die Zersetzungstemperatur der Sauerstoffverbindung ist. Diesbezüglich wird auf Seite 66 und 67 von Modern Plastics, November 1971 Bezug genommen.

Weitere Einzelheiten bezüglich der Ppropfreaktion und der verwendeten Vorrichtung werden in der DOS 22 16 718 beschrieben.

Der Ausdruck "Formzunahme" (die swell) ist in der Kunststofftechnik gut bekannt. Eine Diskussion des Ausdruckes, wie er erhalten wird und seine Anwendbarkeit auf Polymere, ist ebenfalls in der DOS 22 16 718 zu finden.

Die Ppropfpolymeren mit aussergewöhnlich hoher MFR (d.h. solche mit einer MFR von etwa 20 bis 1 000) können ebenfalls durch Verwendung eines Ausgangspolymeren mit einer MFR in diesem Bereich und konventionelles Ppropfen und/oder zusätzlichen Abbau hergestellt werden.

Filme und Überzüge, die aus den gepropften Polymeren hergestellt werden oder laminiert sind oder auf andere Filme und Strukturen aufgebracht sind, die aus polaren Monomeren hergestellt wurden, zeigen hervorragende Eigenschaften. Nylon und andere polare Materialien können als Grundstruktur verwendet werden.

Zusammenfassend ist zu sagen, daß die erfindungsgemäßen Ppropfcopolymeren aufgrund ihrer einzigartigen chemischen und physikalischen Eigenschaften hervorragende Verwendung als Bindemittel, Klebstoffe und Überzüge besitzen. Die Ppropfcopolymeren sind besonders gut geeignet als Klebstoffe für Metalle und können in Form von Klebefolien, Klebebändern oder laminierten Produkten verwendet werden.

309842/1098

2316614

Sie können konventionellen Klebstoffgemischen zugesetzt werden.

Der Initiator für freie Radikale wird in Mengen von 0,005 bis 5, vorzugsweise 0,02 bis 2 und insbesondere von 0,02 bis 1,0 Gew.-% bezogen auf das Polymere verwendet.

Das Monomere, das ppropfpolymerisiert wird, wird in Mengen von 0,01 bis 100, vorzugsweise von 0,05 bis 50 und insbesondere von 0,1 bis 25 Gew.-% des Grundpolymeren verwendet. Ein besonders bevorzugter Bereich liegt bei 0,1 bis 15 Gew.-%. Bei diesen Mengen werden hohe Ppropfumsetzungen erhalten. Weiterhin können die Adhäsions-eigenschaften selbst mit solch geringen Mengen des Ppropfmonomeren gegenüber denen des Grundpolymeren ebenfalls stark erhöht werden.

Im allgemeinen werden das Monomere und der Initiator zusammengemischt und gleichzeitig zugesetzt, mit Ausnahme des Falls der Verwendung eines überwiegend aus Polyäthylen oder Äthylen bestehenden Copolymeren.

Daher werden bei der Beschreibung des erfindungsgemäßen Verfahrens von Zeit zu Zeit bestimmte Unterschiede in den anwendbaren Verfahrensbedingungen angewandt, wenn die primären Eigenschaften des Polymeren als Ergebnis seines Äthylengehaltes bestimmt werden.

ist
Das Verfahren/auf Elastomere aller Klassen, die in einem Extruder bearbeitet werden können, anwendbar. Beispiele umfassen Naturkautschuk, Polyisobutyl, Butyl-, Chlorbutyl-, Polybutadien-, Butadien-Styrol-, Äthylen-Propylen-, Äthylen-Propylen-Dien-Terpolymer-Elastomere und Gemische derselben miteinander und mit thermoplastischer Polymeren. Gemische von Elastomeren und Plasten,

309842/1098

2316614

in jedem Verhältnis, werden durch die erfindungsgemäße Verarbeitungstechnik verbessert.

Eine Klasse von Trägern oder Grundmaterialien, die für die erfindungsgemäßen Klebstoffe verwendet werden, kann entweder Polyäthylen, isotaktisches (d.h. kristallines) Polypropylen oder ataktisches, d.h. amorphes Polypropylen sein. Das als Träger verwendete Polyäthylen kann ein Molekulargewicht im Bereich von etwa 2 000 bis 21 000 besitzen.

Es ist jedoch bevorzugt, Polyäthylen mit einem Molekulargewicht von 8 000 bis 12 000 zu verwenden. Das in den erfindungsgemäßen Klebstoffen als Träger geeignete isotaktische Polypropylen sollte einen Schmelzfluß (bestimmt nach ASTM D-123-57T) von 5 bis 500 besitzen. Isotaktisches Polypropylen mit außergewöhnlich niedrigem Molekulargewicht und einer Schmelzviskosität bei 177°C von 3 000 bis 5 000 cP kann ebenfalls als Träger zur Herstellung der Schmelzkleber verwandt werden. Das ataktische Polypropylen sollte eine Schmelzviskosität, bestimmt bei 177°C unter Verwendung eines Brookfield RVS-Viskosimeter mit einer Spindel Nr. 6 bei einer Spindelgeschwindigkeit von 20 U/Min., von etwa 1 000 bis 15 000 cP besitzen. Alle Schmelzviskositäten, auf die in der vorliegenden Beschreibung Bezug genommen wird, wurden unter den zuletzt angegebenen Bedingungen bestimmt. Gegebenenfalls können als Träger für die neuen Klebstoffe Gemische von jeweils 2 oder mehr der oben angegebenen Harze verwendet werden.

Da die gepfropften Polyolefin-Plastikmaterialien dazu neigen, etwas brüchiger als ihre Grundpolymeren zu sein, wird durch den Zusatz von Mengen von kautschukartigen Polymeren, wie Äthylen- Propylen-Elastomeren, die Flexibilität des erhaltenen Gemisches stark verbessert. Diese Elastomeren können ebenfalls gepfropft sein.

309842/1098

2316614

Zusätzlich zur Verbesserung der Flexibilität der gepfropften Polymeren, macht es weiterhin der Zusatz von geeigneten kautschukartigen Polymeren den gepfropften Polymeren, wenn sie ^{mit} Materialien wie, Wachsen, Harzen, Öl und dgl. gestreckt sind, möglich, die physikalische Festigkeit aufrecht zu erhalten. Dies ist eine wichtige Betrachtung, die sowohl ^{die} Kosten des Endproduktes erniedrigt, als auch die Schmelzviskosität der Gemische, die merkbare Mengen des modifizierten Polyolefins enthalten, reduziert.

Das Harz und die polymeren klebrig-machenden Mittel, wie beschrieben, können in den erfindungsgemäßen Formulierungen in Mengen von etwa 10 bis 1 000, vorzugsweise 20 bis 500 und insbesondere von 50 bis 250 Gew.-Teilen/100 Gew.-Teilen der elastomerischen Komponente vorhanden sein.

Wird den Formulierungen ein Wachs zugesetzt, so kann es in Mengen von etwa 50 bis etwa 500, vorzugsweise 50 bis 250 und insbesondere ^{von} 100 bis 200 Gew.-Teilen der elastomerischen Komponente vorhanden sein. Der Polyolefin-Träger kann in Mengen von etwa 50 bis 1 500 Gew.-Teilen/100 Gew.-Teilen, vorzugsweise 75 bis 500 und insbesondere von 100 bis 250 Gew.-Teilen des elastomerischen Copolymeren vorhanden sein.

Es ist verständlich, daß entweder alle oder ein Teil der elastomerischen Komponente oder der plastischen Komponente, d.h. der Trägerkomponente, gepfropft sein kann.

Bei der Herstellung der Klebstoffgemische der vorliegenden Erfindung können die plastischen und elastomerischen

309842/1098

2316614

Polyolefin-Komponenten, bevor sie wie vorstehend beschrieben in einem Extruder gepropft werden, vorgemischt werden. Umgekehrt kann eine dieser Komponenten getrennt in einem Extruder gepropft werden und dann mit der anderen, nicht-gepropften Komponente in einem Mischer mit hoher Scherkraft, wie einem Banburry-Mischer, einer Mühle, einem Kneter, einem Mischextruder und dgl. gemischt werden (oder beide können getrennt gepropft werden und dann gemischt werden).

Werden klebrigmachende Mittel, d.h. Harze, Modifikatoren, d.h. EVA'-, Verdünnungsmittel, d.h. Wachse, und Zusätze verwendet, so werden die thermoplastischen Komponenten in einem erhitzten Kessel, Schüttelvorrichtung (churn), Kneter oder Mischer gebracht und bei einer Temperatur von 93 bis 204°C geschmolzen. Die gepropften plastischen Polyolefin- oder gepropften plastischen/ elastomeren Polyolefin-Gemische und andere Zusätze werden anschliessend langsam in das geschmolzene Gemisch eingerührt. Das gesamte Gemisch wurde anschließend unter Erhitzen gemischt, bis ein glattes homogenes Gemisch erhalten wird.

Das endgültige Schmelzkleber-Gemisch kann dann direkt verwendet werden, oder kann in Sträng- oder Tablettenform extrudiert werden oder zur Verwendung in einem geeigneten Heißschmelz -Apparat (hot melt applicator) in Span- oder Pulverform gebracht werden. Es kann ebenfalls in einen Film oder eine Bahnform für die nachfolgende Verwendung gegossen oder extrudiert werden. In solchen geformten Formen kann es zwischen die zu verbindenden Substanzen gebracht und anschließend durch Hitze und Druck aktiviert werden. Die erfindungsgemäßen Klebstoffe können durch jeden der gewöhnlich vom Praktiker verwendeten Heißschmelz -Apparate aufgebracht werden. Obgleich diese Gemische in jeder vom Praktiker als nützlich betrachteten Stärke aufgebracht werden kann, ist es bevorzugt, Überzugs-

309842/1098

2316614

stärken von $12,7 \mu$ bis $635,0 \mu$ (0,5 mil to 25 mils) zu verwenden.

Da die gepropften Polyolefine in verdünnten Ölen wie paraffinischen Kautschukverfahrensölen, d.h. kommerziellen Produkten wie Flexon, relativ unlöslich sind, können die aus den gepropften Polyolefinen erhaltenen feinen Partikeln verwendet werden, um diese Materialien in Form von Plastisolen anzuwenden.

Die nach der hierin beschriebenen bevorzugten Technik hergestellten gepropften Polyolefine, wie Polypropylen, besitzen bei mäßig erhöhten Temperaturen außergewöhnlich hohe Klebefestigkeit, d.h. Überlappungs-Scheradhäsionen bei 121°C von Aluminium an Aluminium von etwa $17,6 \text{ kg/cm}^2$ (250 psi). Die Heißbindefestigkeit (hot bond strength) des Schmelzklebers ist beachtlich höher als die, die mit konventionellen Schmelzklebern erhalten werden kann.

Einfaches Mischen des modifizierten gepropften Polymeren zur Herstellung eines endgültigen Heißschmelz-Gemisches mit den Schmelzkleberkomponenten verbessert die adhäsiven Eigenschaften beachtlich. Z.B. hatte ein 60/40-Gemisch von mit 6 % Acrylsäure modifiziertem Polypropylen und 40 % Vistalon 3708, ein kommerziell verfügbares Athylen/Propylen-Elastomeres bei $22,2^{\circ}\text{C}$ eine Überlappungs-Scher-Bindefestigkeit von Aluminium an Aluminium von $42,2 \text{ kg/cm}^2$ (600 psi). Das Gemisch besaß ebenfalls bei 82°C eine Schäladhäsion an Aluminiumfolie von etwa $2,32 \text{ kg/cm}$ (13 pounds per inch).

Daher wird bemerkt, daß obgleich das Mischen der Propfkomponente mit den anderen Komponenten des Schmelzklebergemisches ein wichtiges Merkmal der vorliegenden Erfindung ist, umfaßt eine besonders bevorzugte Ausführungsform der vor-

309842/1098

liegenden Erfindung das Mischen des plastischen Trägers und der anderen olefinischen Komponenten, d.h. der Elastomeren, in dem plastischen Träger vor dem Zusatz der klebrigmachenden Mittel, Wachse und andere Materialien und das Ppropfen der Monomeren gemäß dem vorangehenden Extruder-Ppropfverfahren direkt auf das Gemisch aus Elastomeren und Plasten. Nachfolgend können die anderen Komponenten der gepropften Komponente zugesetzt werden, was zu dem endgültigen Schmelzgemisch führt.

Wurde z.B. das 60/40-Polypropylen/Vistalon 3708 (EPT)-Gemisch, das vorstehend erwähnt wurde, in dem erfundungsgemäßen Extruder-Modifizierungsverfahren direkt mit Acrylsäure gepropft, so zeigte das resultierende gepropfte Gemisch bei 82°C Schäladhäsionswerte von etwa 4,47 kg/cm (25 pounds per inch). Die Adhäsion verbesserte sich um etwa 100 %, wenn die Elastomeren und plastischen Schmelzbestandteile zusammen im Extruder gepropft wurden.

Durch Verwendung der erfundungsgemäßen Technik werden einige sehr signifikante Vorteile erreicht. Diese Vorteile können wie folgt zusammengefaßt werden:

- a) Sehr hohe Scherbindefestigkeit wird erhalten,
- b) diese sehr hohe Scherbindefestigkeit kann bei erhöhten Temperaturen aufrechterhalten werden.

Selbst wenn das gepropfte Produkt mit einem Elastomeren biegsam gemacht wurde, können Bindefestigkeiten erhalten werden, die mit denen kommerzieller Produkte vergleichbar sind. Werden Materialien unter Verwendung der erfundungs-

2316614

gemäßem Gemische an Metalloberflächen gebunden, so ist das Versagen (failures), das auftritt, entweder kohäsives oder Grenzschicht-Versagen. Konventionelle Materialien auf Basis von Äthylen-Vinylacetat-Komponenten tendieren dazu, adhäsiv zu versagen.

Kohäsives Versagen tritt auf, wenn die geklebte Verbindung innerhalb der Klebstoff-Schicht bricht. Adhäsives Versagen tritt auf, wenn sich der polymere Klebstoff sauber von dem Testsubstrat abschält. Grenzschicht-Versagen sind ähnlich wie kohäsives Verfahren insofern, als sie innerhalb der Masse des Klebstoffes selbst auftreten, aber insofern differieren, als sie in der Schicht der Klebstoffmasse meist unmittelbar am Testsubstrat auftreten. Bei einem Grenzschicht-Versagen verbleibt ein dünner Rest des Klebstoffes auf dem Testsubstrat.

Die nachfolgenden Beispiele dienen der Erläuterung der vorliegenden Erfindung.

Beispiel 1

Nachfolgend werden verschiedene Materialien im Überlappungsscher-Adhäsionstest und Zug-Adhäsionstest ausgewertet. Diese Materialien waren ein mit Acrylsäure modifiziertes Polypropylen, das 6 Gew.-% Acrylsäure (Isomeres), die wie vorstehend beschrieben hergestellt wurde, enthielt, ein 60/40-Gemisch dieses Polypropylens mit Vistalon 3708, ein kommerziell verfügbares Äthylen/Propylen-Dien-Monomer-Elastomeres und ein Elvax 150-(Äthylen-Vinylacetat) Copolymeres. Die Ergebnisse sind in Tabelle I zusammengefaßt.

309842/1098

2316614

Tabelle I
 Ergebnisse der Überlappungsscher- und Zugadhäsionsversuche mit
 sturemodifiziertem Polypropylen

Überlappungsscher- adhäsion		Zugadhäsion	
(Al an Al, abgezogen bei 0,508 cm/Min.)		(Al an Al, abgezogen bei 0,508 cm/Min.)	
bei 22,2°C, kg/cm ²	87,90	bei 22,2°C, kg/cm ²	73,1
	Grenzschichtversagen		Grenzschichtversagen
	41,1		33,7
	kohäsives Versagen		kohäsives Versagen
	7,38		33,7
	kohäsives Versagen		kohäsives Versagen
	0		38,7
	geschmolzen und ge- flossen (melted and flowed)		adhäsives Versagen
			adhäsives Versagen

309842/1098

2316614

Tabelle I (Fortsetzung)

Bemerkungen:

Elvax 150 ist ein Athylen-Vinylacetat-Copolymeres, das 33 % Vinylacetat enthält. Diese besondere Art wird von DuPont für hohe spezifische Adhäsion an Aluminium und anderen nichtporösen Oberflächen vorgeschlagen.

17,6 kg/cm² (250 lbs) war die maximale Kraft, die durch die Belastungszelle auf der Zerreißmaschine, die von einer für die Verwendung geeigneten erhitzten Kammer umgeben war, nachgewiesen werden konnte.

In einer früheren Arbeit, die die Verwendung von Carboxy-terminiertem Polyisobutylen zur Modifizierung von Epoxy-Verbindungen umfaßte, wurden zur Kontrolle für einen kommerziellen Epoxy-Klebstoff Überlappungs-Scher-Adhäsionswerte von 55,5 kg/cm² (790 psi) bei 22,2°C und 7,03 kg/cm² (100 psi) bei 121°C erhalten.

Testproben wurden durch Aufbringen des geschmolzenen Polymeren auf vorgeheizte Aluminiumstücke hergestellt. Um einen adequaten Oberflächenkontakt zu erreichen, wurde lediglich Hand-Druck angewandt.

309842/1098

2316614

Beispiel 2

Die gleichen Zusammensetzungen wie die in Beispiel 1 beschriebenen wurden weiter in einem Ablöseadhäsionstest bei 82°C ausgewertet.

Weiterhin wurden auch verschiedene Gemische von mit Acrylsäure modifiziertem Polypropylen, Äthylen-Propylen-Copolymerisat und einem Polyisobutylen (Vistanex MML-120) in dem Ablöseadhäsionstest bei 82°C ausgewertet. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in Tabelle II zusammengestellt.

309842/1098

2316614

Tabelle II

Ergebnisse der Ablösseadhäsionsversuche von mit Säure modifiziertem Polypropylen

82°C Ablösseadhäsion, kg/cm (Al-Folie an Kunststoff, gezogen mit 5,08 cm/Min. bei 22,2°C)	mit Acrylsäure modifiziertes Polypropylen	60/40-Gemisch von Säuremod. PP und VISTALON® 3708	Methylen- Vinylacetat- Copolymerisate nach Vernerchen	60/40-Gemisch von PP/VISTALON® 3708, modifiziert nach Vernerchen	82°C Ablösseadhäsion, kg/cm (Al-Folie an Kunststoff, gezogen mit 5,08 cm/Min. bei 22,2°C)	Gemisch aus Säure-PP und Kautschuk
	1,34	2,41	-	4,46	1,96	0,89
Acrylsäure-PP VISTALON 3708 VISTANEX® MM L-1200	10 90 -	20 80 -	30 70 -	60 40 -	50 50 -	
82°C Ablösseadhäsion, kg/cm (Al-Folie an Kunststoff, gezogen mit 5,08 cm/Min. bei 22,2°C)	0,62	0,535	0,89	2,41	2,41	

309842/1098

2316614

Bemerkungen zu Tabelle II:

Nicht modifiziertes Polypropylen und unvermischttes VISTALON 3708 weisen überhaupt keine Adhäsion an Aluminiumfolien auf, wenn derartige Proben in der gleichen Weise hergestellt werden.

Mit Acrylsäure modifiziertes Polypropylen als solches ist spröde. Das 60/40-Gemisch mit VISTALON 3708 und das 50/50-Gemisch mit VISTANEX MM L-120 sind steife Materialien, jedoch nicht spröde. Die Gemische, die einen überwiegenden Anteil an VISTALON 3708 aufweisen, sind sehr biegsam und kautschukartig, ähnlich den Klebstoffen aus Äthylen-Vinyl-acetat-Copolymerisaten.

Die Testproben wurden hergestellt, indem man bei 177°C Blöcke formte und mit Aluminiumfolie bedeckte, die die Hälfte des Formhohlraumes ausfüllten. Der zum Binden eingesetzte Druck bestand lediglich in der Kraft, die durch das viskose, geschmolzene Polymerisat ausgeübt wurde, da die Formhohlräume offene Ränder hatten und nicht vollständig geschlossen waren.

Beispiel 3

Eine Reihe von Zusammensetzungen, die hauptsächlich denjenigen entsprachen, die vorstehend beschrieben wurden, wurden ebenfalls in dem Ablöseadhäsionstest bei 82°C ausgewertet, wobei Baumwollgewebe mit Hilfe eines modifizierten Chlorbutylkautschuks, der in einem Lösungsmittel gelöst wurde, an verschiedene Kunststoffproben gebunden wurde. Chlorbutylkautschuk ist ein im Handel erhältlicher, leicht chlorierter Butylkautschuk. Die Ergebnisse sind in Tabelle III zusammengestellt.

309842/1098

2316614

Tabelle III

Kaltbindung an säuremodifiziertes Polypropylen

82°C Ab löseadhäsion, kg/cm (Baumwollgewebe an Kunststoff, gezogen mit 5,08 cm/Min. bei 22,2°C)	nicht modifiziertes Polypropylen Escon 115	Mit Acryl- säure modifi- ziertes Polypropylen Polypropylein ESTRON® 3708	Mit Acryl- säure modifi- ziertes Polypropylen Polypropylein ESTRON® 3708 EIVAX 150
0,59	0,714	0,357	0,41
0,62 kg/cm	Spitzen auf 1,07 kg/cm	Spitzen auf 0,714 kg/cm	Spitzen auf 0,446 kg/cm

309842/1098

2316614

Bemerkungen zu Tabelle III:

Das zum Verbinden des Baumwollgewebes mit den verschiedenen Kunststoffproben verwendete Material war einfach ein modifizierter Chlorbutylkautschuk TM, gelöst in einem Lösungsmittel ohne zusätzliche Adhäsionspromotoren, klebrig machen-de Mittel oder Verstärkungsmittel. Es wurde festgestellt, daß dieses Material eine Ablöseadhäsion an Stahl bei 82°C von nur 0,089 kg/cm hatte und höchstens eine Ablöseadhäsion an Stahl von 0,767 kg/cm aufwies, wobei jedoch ein Adhäsionsbruch auftrat, wenn es mit einem Adhäsionspromotor modifiziert worden war.

Die fehlerhafteren Ergebnisse der Ablöseadhäsion mit höheren Spitzenwerten zusammen mit der Tendenz zu Kohäsions-brüchen innerhalb der Kaltbindeadhäsion zeigen an, daß dieser modifizierte Chlorbutylkautschuk besser an dem mit Säure modifizierten Polypropylen als an üblichem Polypropylen anhaftet. Die Testproben für diese Kaltbindeadhäsionsver-suche wurden hergestellt, indem man zuerst das Baumwollge-webe und den Kunststoff mit dem Kautschuk-Kleber überzog. Nachdem dieser erste Überzug getrocknet war, wurde auf das Gewebe und den Kunststoff ein bindender Überzug aufgetragen, worauf Gewebe und Kunststoff zusammengepreßt wurden. Die Ablöseadhäsionsversuche wurden einige Tage später durchge-führt, um sicherzustellen, daß das Lösungsmittel vollstän-dig verdampft war.

Beispiel 4

Verschiedene der vorstehenden Zusammensetzungen wurden in verschiedenen Lösungsmitteln auf ihre Lösungsmittelbestän-digkeit hin untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle IV zusammengestellt.

309842/1098

2316614

Tabelle IV

Lösungsmittelbeständigkeit von sauremodifiziertem Polypropylen

	nicht modifiziertes Polypropylen Escon 115	mit Acryl- säure modifi- ziertes Polypropylen VISTALON® 3708	Athylen- Vinylacetat- Copolymerisat Elvax 150	
Nach 2½-stündiger Immerseion in				
Toluol:	unverändert	gequollen	gelöst	
Hexan:	unverändert	gequollen	gelöst	
Isopropanol:	unverändert	unverändert	Klebkraft verloren	
Perchlöräthylen:	unverändert	unverändert	gelöst	
Methylmethylketon:	unverändert	unverändert	gelöst	
Seifenwasser:	unverändert	unverändert	unverändert	

309842/1098

2316614

Bemerkungen zu Tabelle IV:

Die Testproben, die nach einer 24-stündigen Immersion keine bedeutende Veränderung oder nur eine Quellung zeigten, veränderten sich auch nicht merklich, nachdem sie eine Woche lang in Immersion gehalten waren.

Nicht modifiziertes Polypropylen, Escon 115, zeigte nach einer Woche in Hexan, in Toluol und in Perchloräthylen gewisse Erweichungerscheinungen, jedoch nicht in einem bedeutenden Ausmaß.

Mit Ausnahme der Proben von Escon 115 wurden alle Immersionsversuche mit Polymerisatproben durchgeführt, die für die Ablöseadhäsionsversuche bei 82°C an Aluminiumfolie gebunden waren. Die Probe von Elvax 150 löste sich von der Folie, wenn sie in Isopropanol gelöst war, sie löste sich dabei aber nicht und änderte auch nicht ihre Gestalt. Das mit Säure modifizierte Polypropylen wies keine Anzeichen einer Ablösung in irgendeinem der Lösungsmittel auf. Das Gemisch von mit Säure modifiziertem Polypropylen und VISTALON 3708 quoll in drei Lösungsmitteln, nämlich in Toluol, Hexan und Perchloräthylen, was eine merkliche Verwerfung und Kräuselung der Testproben verursachte aber nur wenig Anlaß zu einer Ablösung gab.

Beispiel 5

Verschiedene Gemische des gleichen mit Säure modifizierten Polypropylen mit anderen thermoplastischen Verdünnungsmitteln, die im Handel erhältlich sind, wurden hergestellt. Die Produkte wurden im Hinblick auf ihre Flexibilität, ihr Aussehen und ihre Adhäsion an Metall ausgewertet. Die Ergebnisse sind in Tabelle V zusammengestellt.

309842/1098

Tabelle V
Gemische mit thermoplastischen Verdünnungsmitteln

säuremodifiziertes PP	50	50	60	60	50
VIESTALON® 3708	-	-	40	-	-
Eastobond M-5H (amorphes PP)	50	-	-	-	-
Polypropen (Amoco C-60)	-	50	80	-	-
Elvax 150	-	-	-	40	-
Mikrowachs Bareco 88°C	-	-	-	-	100
<u>Flexibilität u. Aussehen</u>	sehr spröde, wachsartig, Polymerfilm, weich und "käseartig"	gute Flexi- bilität, Polymerfilm, ziemlich hart "käseartig"	sehr spröde, wachsartig, Polymerfilm, weich und "käseartig"	sehr spröde, begränzte Verträg- lichkeit im Film	
<u>Adhäsion an Metall</u>	schlecht	ausreichend	gut	ausreichend	schlecht

2316614

Bemerkungen zu Tabelle V:

Die Gemische wurden hergestellt, indem man eine kleine Dose mit Polypropylen auf einer Heizplatte erhitzte und die Verdünnungsmittel von Hand einrührte. Das Einmischen der flüssigen Zusätze in das ziemlich viskose Polypropylen ließ sich nur mit Schwierigkeiten durchführen. In vielen Fällen traten infolge von Überhitzung Verfärbung und Zersetzung ein.

Ein anderer Grund außer der Entwicklung von Adhäsionskraft, aus dem man bevorzugt, den Kunststoff und das Elastomere vor dem Strangpressen und vor dem Pffropfen zu vermischen, besteht darin, daß häufig das Vermischen des Pffropfpolymeren und des Elastomeren im Anschluß an die Bildung nur des gepfropften Kunststoffs allein viel schwieriger ist, da die beiden Bestandteile unverträglich sind. Wenn das Polypropylen so modifiziert wurde, daß es starke Adhäsionseigenschaften hat, tendiert es dazu, stark an Metalloberflächen des Banbury-Mischers oder anderer Apparate, in denen mit hoher Scherkraft gemischt wird, und die zum Mischen des modifizierten Polypropylen mit dem Elastomeren eingesetzt werden, anzukleben.

Beispiel 6

In diesem Beispiel wurde ein anderes, mit mehr Säure modifiziertes Polypropylen mit anderen Materialien gemischt, die üblicherweise in Heißschmelzklebern, wie Äthylen-Vinylacetat-Copolymere, eingesetzt werden, um ihre Heißbindekraft zu verbessern. Das mit Säure modifizierte Polypropylen wurde auch einem Heißschmelzkleber auf der Basis eines Gemisches aus einem Polymerisat und einem Wachs zugesetzt und verlieh diesem Adhäsionseigenschaften. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in Tabelle VI zusammengestellt.

309842/1098

2316614

Tabelle VI

Mit Acrylsäure modifiziertes Polypropylen als Zusatz in thermoplastischen Polymeren

Massen	Kontrolle	Athyleng-Vinylacetat	Athyleng-Propylen-Copolymer
Polypropylen mit 14% Säure, MFR=200	100	50 50 25 --	50 --
Elvax 210 (Athyleng-Vinylacetat)	--	50 -- --	--
Elvax 40 (Athyleng-Vinylacetat)	--	50 75 100 --	--
25/75 EPM/Wachs-Gemisch (2)	--	-- -- --	100 50
Verträglichkeit des geschmolzenen Gemisches	--	Gemische in --	Gemische bei 177°C
(Fähigkeit, durch bloßes Rühren von Hand ein einheitl. Gemisch aus Polymergetrieben zu erhalten)	--	Behälter bei 177°C	--
82°C Ab löseadhäsion, kg/cm ² (Aluminiumfolie an gefrorenem Polymerblock, gezogen mit 5,08 cm/Min.)	0,52	0,50 0,41 1,16 1,07	0,50 0 (keine Adhäsion, sie von der Folie ab)
- anfänglich			
- nach Immersion in heißem Wasser (24 Std. in Wasser von 60°C)	0,62	0,62 0,41 zerstört	0,535
Überlappungsscheradhäsion, kg/cm ² (gezogen mit 0,508 cm/Min.)	49,2	29,9 26,4 23,2 14,8 65,7	--
- bei 22,2°C			
- bei 121°C	>17,6	0,07 3,16 0,14 0,07 3,66	--

309842/1098

2316614

Bemerkungen zu Tabelle VI:

1. Die schlechte Überlappungsscheradhäsion des 50/50-Gemisches von mit Säure modifiziertem Polypropylen und Elvax 40 bei 121°C wurde wahrscheinlich durch das viel geringere Molekulargewicht des Elvax 210 verursacht.
2. Das 25/75-Gemisch aus EPM und Wachs bestand aus 25% eines Äthylen-Propylen-Copolymerisates mit einem Gehalt von etwa 90% an C₂ und 75% eines Wachsgemisches aus 82% Paraffinwachs und 12% eines mikrokristallinen Wachses.
3. Gemische des mit Säure modifizierten Polypropylen mit der MFR von 200 mit einigen Materialien, wie z.B. SBR-Blockelastomeren, waren schwierig herzustellen und spröde.
4. Das gepropfte Polymerisat verbessert beträchtlich die Adhäsionswerte von üblichen Heißschmelzklebern.
5. Das Ppropfpolymer mit der MFR von 200 war im geschmolzenen Zustand leichter zu bearbeiten als die Ppropfpolymeren mit einer MFR von 50, auch wenn es im abgekühlten Zustand spröder war.

309842/1098

2316614

Beispiel 7

In diesem Beispiel werden eine Reihe von Versuchen ausgeführt, um zu zeigen, daß die mit Säure gepfropften Mischungen von Polypropylen und einem kautschukartigen Äthylen-Propylen-Gummi Verdünnungsmittel aufnehmen können und trotzdem ihre Klebeeigenschaften behalten. Diese Verdünnungsmittel setzen die Schmelzviskosität dieser Schmelzen herab.

Die Ergebnisse sind in den Tabellen VII und VIIa zusammengefaßt.

309842/1098

2316614

Tabelle VII

Wirkung von Verdünnungsmitteln auf mit Acrylsäure modifizierte Mischungen von
Athylen-Propylen-Gummi und Polypropylen

Zusammensetzung	82°C Abisse-Adhäsion, kg/cm ² (Aluminiumstiele auf Polymerformkissen, gezogen mit 5 cm/min)	Überlappungsscheradhäsion, kg/cm ² (Aluminium auf Aluminium, gezogen mit 0,5 cm/min)
4 % Säure 60/40 PP/EPDM Mischung	1,00	60,5
Eastbond M5H amorphes Polypropylen	50	19,0
Parmer Petrolatum	-	1,76
Indopol H-100 Polybuten	50	21,1
Jayflex 205 naphthenischer Weichmacher	-	3,37
FLEXON® 845 Paraffinöl	-	14,8
	-	2,81
	-	2,46
	-	1,69

Zusammensetzung	82°C Abisse-Adhäsion, kg/cm ² (Aluminiumstiele auf Polymerformkissen, gezogen mit 5 cm/min)	Überlappungsscheradhäsion, kg/cm ² (Aluminium auf Aluminium, gezogen mit 0,5 cm/min)
- Anfänglich	2,95	60,5
- Nach Eintauchen in heißem Wasser	2,14	19,0
(24 Stunden in 60°C heißem Wasser)	0,7	21,1
	0,64	14,8
	0,45	8,4
	-	10,5
- bei 22°C	10,4	1,76
- bei 120°C		3,37
		2,81
		2,46
		1,69

309842/1098

2316614

Tabelle VII (Fortsetzung)

Bemerkungen:

1. Alle Mischungen wurden in der Weise hergestellt, daß die Polymer-Pellets in das erhitzte Verdünnungsmittel mit der Hand eingerührt wurden. Die Konzentration des Verdünnungsmittels entspricht 250 Teilen auf 100 Teile Kautschuk.
2. Die Daten zeigen die mögliche Verwendung für Klebstoffe vom Plastisoltyp an.

+ Brachte die Polymer-Pellets nach 3 Wochen nicht zum Schwellen.

309842/1098

2316614

Tabelle VIIa

Wirkung von Weichmachern auf mit Acrylsäure
modifizierte Mischungen von EP-Kautschuk und
Polypropylen

Pellets des Polymeren wurden zu Weichmacher im Verhältnis
des Polymeren zum Weichmacher von 1 : 1 gegeben und drei
Wochen bei Zimmertemperatur aufbewahrt. Der relative
Grad der Schwellung der Pellets wurde dann festgestellt.

Weichmacher-Zusammensetzung	Aufstellung in der Reihenfolge der relativen Schwellung
FLEXON® 845 Paraffinöl	0 kein Schwellen
50/50 FLEXON 845/DTDP	1
50/50 FLEXON 845/Jayflex 205	2
Ditridecylphthalat	3
50/50 DTDP/Jayflex 205	4
Jayflex 205 Naphthenöl	5 100 % Volumenzuwachs

Es ist zu bemerken, daß die Verdünnungsmittel
nicht nur Kosten einsparen, sondern auch die Schmelzviskosi-
tät der harten, aber flexiblen Mischung von gepropftem
Polypropylen/Athylen-Propylen-Copolymer-Elastomerem herab-
setzen.

Beispiel 8

Dieses Beispiel zeigt, daß verglichen mit Athylen-Athylacry-
lat-Polymeren, die für die Benutzung als Schmelzkleber be-
stimmt sind, die Acrylsäure gepropften Polypropylene und

309842/1098

2316614

Mischungen, modifiziert mit einem kautschukartigen Elastomeren, eine bedeutend größere Haftfähigkeit bei erhöhten Temperaturen zeigen.

Eine Reihe von Zusammensetzungen wurden hergestellt, um dies zu zeigen. Die Ergebnisse sind in der Tabelle VIII zusammengefaßt.

309842/1098

Tabelle VIII

Bewertung von Athylen-Acrylat-Copolymeren der Firma Union Carbide

Polymeres	Union Carbide DPD 6169 (EEA)	Union Carbide 9169 (EEA)	PPAA-14	PPAA-6	60/40 Blend PPAA-6 VISTAGON®	(PPAA/3708)-4
Beschreibung	Athylen-Äthyl acrylat-Copolymeres	Athylen-Äthyl acrylat-Copolymeres	mit Acrylsäure ge- propfter PP und EPDM-Polypropy- len	mit Acrylsäure ge- propfter PP und EPDM-Polypropy- len	mit Acrylsäure ge- proppter PP und EPDM-Polypropy- len	mit Acrylsäure ge- proppter PP und EPDM-Polypropy- len
Acrylgehalt	18 %	18 %	~ 14 %	~ 6 %	~ 4 %	~ 4 %
Schmelzindex, 190° C	6	20	-	-	-	-
Schmelzflußrate (MFR), 230° C	-	-	~ 200	~ 50	-	~ 1,8
<u>Adhäsionseigenschaften</u>						
Überlappungsscheradhäsion, kg/cm (Aluminium auf Aluminium, gezogen mit 0,5 cm/min)						
bei 220° C	48,9	26,0	49,2	87,5	41,1	60,5
bei 120° C	0,21	0,07	17,6	17,6	7,4	10,4
82° C Ablöse-Adhäsion, kg/cm (Aluminiumfolie auf Polymerformrisse, gezogen mit 5 cm/min)						
anfänglich	0,77	0,41	0,52	1,34	2,41	2,95
nach Eintauchen in heißem Wasser (24 Stun- den in 60° C heißem Wasser)	0,57	0,62	-	-	-	2,14

309842/1098

Tabelle VIII (Fortsetzung)

Bewertung von Athylen-Methylacrylat-Copolymeren der Firma
Union Carbide

Polymeres	Union Carbide DPD 6169 (EEA)	Union Carbide 9169 (EEA)	PPAA-14	PPAA-6	60/10 Blend PPAA-6 VISTALON®	PPAA-6 (PPAA/ 3708)-4	mit Acrylsäure säure ge- propfenes propfenes, PP und EPDM Polypropy- len	mit Acryl- säure ge- propfenes propfenes, PP und EPDM Polypropy- len
Beschreibung	Athylen-äthyl acrylat-Copolymeres	Athylen-äthyl acrylat-Copolymeres						
Dehnungssachssion, kg/cm (Aluminium, auf Aluminiumknöpfen bei 0,5 cm/min)								
bei 22° C	28,8	26,0					72,8	33,7
Art des Bruchs	adhäsig	adhäsig					Bindeschicht condensiv	

2316614

1. Wie aus den Daten selbst entnommen werden kann, zeigen die mit Acrylsäure modifizierten Polypropylene weit Überlegene Adhäsionseigenschaften und Festigkeit bei wenig erhöhten Temperaturen, d.h. 120° C. Die Äthylen-Äthylacrylat-Copolymeren zeigen bei dieser Temperatur nahezu keine Festigkeit.
2. Aus anderen Versuchen ist es bekannt, daß die Äthylenstruktur der Äthylen-Äthylacrylat-Copolymeren diese befähigt, Mischkristalle mit Wachs zu bilden, um so heiße Schmelzen auf Wachsbasis zu verstärken. Die säuremodifizierten Polypropylene, die kein Äthylen-Propylen-Elastomer enthalten, sind nicht gut verträglich mit Wachssystemen.
3. Die Äthylen-Äthylacrylat-Copolymeren sind recht flexibel, während die säuremodifizierten Polypropylene dazu neigen, etwas spröde zu sein.
4. Sowohl Äthylen-Äthylacrylat-Copolymere (EEA) wie auch mit Acrylsäure modifizierte Polypropylene zeigen schlechte Stabilität im Schmelzriegel. EEA/Wachssysteme entfärbten sich nach 72 Stunden bei 150° C, obwohl sie Antioxydationsmittel und Stabilisierungsmittel enthielten.
5. Die säuremodifizierten Propylene sind nicht nur bemerkenswert wegen ihrer hohen Bindungskräfte bei Zimmertemperatur, sondern auch für ihre Fähigkeit, angemessene Bindungskräfte bei erhöhten Temperaturen zu behalten. Diese letztgenannte Eigenschaft ist wichtig für solche Anwendungsfälle, in denen Klebstoffe oder Überzüge der Behandlung in Autoklaven oder in kochendem Wasser unterworfen werden.

309842/1098

2316614

Beispiel 9

Mehrere Klebstoffmischungen wurden aus gepropften Polymerkomponenten und ungepropften Komponenten hergestellt.

Diese Mischungen wurden bei -23°C auf ihre Haftfähigkeit bei Schlag geprüft.

Die Ergebnisse sind in Tabelle IX zusammengefaßt.

Tabelle IX

Schlagadhäsion bei niedrigen Temperaturen

Überlappungsschermuster wurden auf -23°C gebracht und dann manuell in eine Richtung normal zur Bindelinie aufgeschlagen.

Geprüfte Muster

25/75 ~ 14 % Säure	200 MFR pp/Kraton 1107	erfolgreich
50/50 ~ 14 % Säure	200 MFR pp/Elvax 40	erfolglos
Elvax 40		erfolglos
50/50	EP-pp/FLEXON 845	erfolgreich
50/50	EP-pp/Jayflex 205	erfolgreich
50/50	EP-pp/Eastobond M5H	erfolglos
50/50	EP-pp/Parmo petrolatum	erfolglos
50/50	EP-pp/Indopol H-100	erfolglos

EP-pp = 60 % Polypropylen & 40 % VIATALON 3708 mit ~ 4 % Säure und MFR-Wert von 1.8.

309842/1098

2316614

Kraton 1107 ist ein Styrol-Isopren-Blockpolymeres mit Klebe-eigenschaften und ungefähr 20 Gew.-% Styrol von der Firma Shell.

Elvax 40 ist ein Vinylacetat-Mthylen-Copolymeres mit 40 % Vinylacetat und einem Schmelzindex von 57.

Die anderen Materialien sind handelsübliche Weichmacher oder Verdünnungsmittel für Elastomere. Sie sind billig und nützlich insoweit, als sie die teureren Polymerkomponenten ersetzen und gleichzeitig die an sie gestellten Forderungen erfüllen können.

Zwischen 1 und 100 % der olefinischen Komponente der bei Hitze schmelzenden Zusammensetzung kann gepropft sein.

Allgemein enthält die erfindungsgemäß, bei Hitze schmelzende Zusammensetzung von 5 bis 95, vorzugsweise 20 bis 80 und besonders bevorzugt 40 bis 60 Gew.-% einer thermoplastischen Komponente und 95 bis 5, vorzugsweise 80 bis 20 und insbesondere bevorzugt 60 bis 40 Gew.-% der gepropften Komponente.

Eine solche bei Hitze schmelzende Zusammensetzung kann als solche als fertiges Produkt benutzt werden oder in Mengen von 40 bis 95 Gew.-% als klebende Zwischenproduktkomponente für eine fertige Klebstoffzusammensetzung.

Eine bevorzugte olefinische Komponente enthält eine Mischung von 9 bis 80, vorzugsweise 40 bis 60 Gew.-% eines Polyolefin-kunststoffs mit 91 bis 20, vorzugsweise 60 bis 40 Gew.-% eines Polyolefinelastomeren, in der entweder eine oder beide Komponenten gepropft sind.

309842/1098

2316614

Patentansprüche:

- 1.) Schmelzkleber, enthaltend ein Gemisch von
 - A) 5 bis 95 Gew.-% einer thermoplastischen Komponente,
 - B) 95 bis 5 Gew.-% eines Polymeren, das mit 0,1 bis 50 Gew.-%
 - (a) einer ungesättigten C₃- bis C₁₀-Monocarbonsäure,
 - (b) ungesättigten Polycarbonsäuren oder
 - (c) deren Derivaten als Monomeres, gepfropft wurde, und
 - C) deren Gemische;
- 2.) Kleber nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Thermoplast gepfropft wurde.
- 3.) Kleber nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymere ein Elastomer ist.
- 4.) Kleber nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymere ein Elastomeren- und ein Thermoplasten-Gemisch ist, wobei beide gepfropft wurden.
- 5.) Kleber gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Pfropfung gleichzeitig auf ein Gemisch des Elastomeren und des Thermoplasten durchgeführt wurde.
- 6.) Kleber nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß er zusätzlich ein klebrigmachendes Mittel enthält.
- 7.) Kleber nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß das klebrigmachende Mittel in einer Menge von 1 bis 75 Gew.-% vorliegt.
- 8.) Kleber nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Thermoplast aus einem C₂- bis C₁₀-Polyolefin, aus Wachsen, Athylen-Vinylacetat-Copolymeren,

309842/1098

Polyamiden, Polyester oder deren Gemischen besteht.

9.) Kleber nach einem der Ansprüche 3 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Elastomere ein Äthylen-Propylen-Copolymer oder Äthylen-Propylen-Dienmonomer-Terpolymer, Polyisobutylenelastomer, Butylkautschukelastomer, Chlorbutylelastomer oder ein Gemisch dieser Elastomeren ist.

10.) Kleber nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Carbonsäure eine Acrylsäure ist.

11.) Kleber nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymere besteht aus:

- A) 9 bis 80 Gew.-% eines C_2 - bis C_{10} -Polyolefinplasten, der 1 bis 20 Gew.-% gepropfte Acrylsäure enthält,
- B) 20 bis 91 Gew.-% eines Äthylen-Propylen-Polymeren, Äthylen-Propylen-Dienmonomer-Copolymeren, Butylkautschuk, Chlorbutylkautschuk, Brombutylkautschuk oder Sulfo-Äthylen-Propylen-Dienmonomer-Kautschuk, der 1 bis 20 Gew.-% einer gepropften Acrylsäure enthält, als Elastomer.

12.) Verfahren zur Herstellung eines Schmelzklebers, dadurch gekennzeichnet, daß man

- A) ein elastomeres Polymeres mit
- B) einem plastischen Polymeren vermischt, und anschließend auf dieses Gemisch etwa 1 bis 20 Gew.-% einer ungesättigten Mono- oder Dicarbonsäure oder einem Derivat derselben ppropft.

13.) Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß man die Ppropfung in einem Extruder ausführt.

14.) Verfahren zum Verkleben zweier Stoffe miteinander, dadurch gekennzeichnet, daß man

- A) auf ein C_2 - bis C_{10} -Polyolefin 1 bis 20 Gew.-% einer C_3 - bis C_{10} -Mono- oder Polycarbonsäure oder

2316614

ein Derivat derselben aufpropft,
B) aus dem gepropften Polymeren einen Formkörper her-
stellt,
C) den Formkörper zwischen die zwei Stoffe einführt, und
D) die beiden Stoffe unter geeignetem Druck erwärmt.

15.) Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet,
daß der Formkörper eine Folie ist.

16.) Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet,
daß der Formkörper ein Gewebe ist.

17.) Verfahren nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet,
daß das Gewebe Vliesstoffe enthält.

Für: Esso Research and Engineering Company


Dr. W. Beil
Rechtsanwalt

309842/1098